

54 TREATMENT METHOD OF PURIFICATION VESSEL SLUDGE

11 56-84700 A 43 10.7.1981 19 JP
21 Appl. No. 54-150614 22 10.12.1979
71 DAIKIN KOGYO K.K. 72 YUTAKA KIMURA 1
51 Int. Cl. C02F11 20,C02F11 00

PURPOSE: To independently treat sludge in a purification vessel without mixing the same with crude night soil by adding a flocculating agent to sludge in the purification vessel then subjecting the sludge to freeze-thaw treatment then filtering and dehydrating this.

CONSTITUTION: Sludge in the purification vessel is transferred into a flocculating vessel, and a flocculating agent is added thereto under stirring. Here, any of organic system, inorganic system and their combinations may be used for the flocculating agent, thence the sludge added with the flocculating agent is frozen. The freezing can be started immediately as far as the sludge is added with the flocculating agent but it is desirable for decreasing the driving power required for freezing to beforehand concentrate the sludge by allowing the solid in the sludge to sediment or float and removing the liquid part prior to the freezing. The sludge having been finished of the freeze-thawing is next subjected to filtration and dehydration processes. Any conventional method is practised for the filtration method.

54 PRODUCTION OF ABSORBING MATERIAL

11 56-84701 A 43 10.7.1981 19 JP
21 Appl. No. 54-161525 22 14.12.1979
71 KOJIN K.K. 72 HAJIME KOUNO 2
51 Int. Cl. C08B37 00,A61F13 18,A61F13 20,C08B15 00,C08B31 00

PURPOSE: To produce a water-absorbing material being excellent in absorptivity for brine, etc., and biodegradability and showing good gel strength when swollen and high safety, by reacting a cationic polysaccharide with an anionic polysaccharide.

CONSTITUTION: A Ninety-five to five (95~5 wt%) of a natural or semisynthetic cationic polysaccharide such as chitosan or aminocellulose is reacted with B (5~95wt%) of a natural or synthetic anionic polysaccharide such as xanthane gum or GMC, in an aqueous medium. Then, the product is precipitated by addition of a hydrophilic solvent such as methyl alcohol or acetone, and the precipitate is separated, dried and pulverized, or the reaction mixture is concentrated.

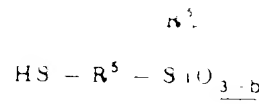
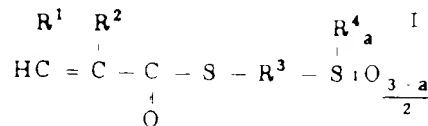
EFFECT: Absorption for blood or urine is good, and the blood or urine absorbed does not ooze out upon application of a slight pressure.

USE: Sanitary articles, paper diapers and soil water retention agent.

54 PHOTO-CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION

11 56-84702 A 43 10.7.1981 19 JP
21 Appl. No. 54-162328 22 13.12.1979
71 SHINETSU KAGAKU KOGYO K.K. 72 MINORU TAKAMIZAWA 4
51 Int. Cl. C08F2 50,C08F299 08,C08G77 28 C09D5 00

PURPOSE: Filled composition which cures securely by light irradiation of short duration of time and which provides films having excellent mechanical strength and adhesion.



EFFECT: Filled composition which cures securely by light irradiation of short duration of time and which provides films having excellent mechanical strength and adhesion.

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—84701

Int. Cl.³
C 08 B 37/00
A 61 F 13/18
13/20
C 08 B 15/00
31/00

識別記号

庁内整理番号
6755—4C
6617—4C
6617—4C
6755—4C
6755—4C

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 吸収性材料の製造法

⑯ 特 願 昭54—161525
⑰ 出 願 昭54(1979)12月14日
⑱ 発 明 者 河野源
大宮市風渡野323の5

⑲ 発 明 者 向山秀明
八代市横手町1660の1
⑳ 発 明 者 鈴木次郎
八代市興国町4の6
㉑ 出 願 人 株式会社興人
東京都港区新橋一丁目1番1号

(1)

(2)

明 細 書

の範囲1の吸収性材料の製造方法。

1. 発明の名称

吸収性材料の製造法

2. 特許請求の範囲

1. カチオン性多環類とアニオン性多環類とを反応させ、高吸の吸液性能を有するポリマーを生成させ取得することからなる吸収性材料の製造方法。
2. 多環類が天然多環類またはその誘導体である特許請求の範囲1の吸収性材料の製造方法。
3. カチオン性多環類がキトサン、グリコールキトサン、またはアミノセルロースなどのカチオン性多糖類セルロース誘導体である特許請求の範囲1の吸収性材料の製造方法。
4. アニオン性多環類がポリン酸、ポリン酸誘導体、カルボキシメチル化澱粉、硫酸化澱粉、CMCなどのセルロース誘導体である特許請求

5. カチオン性多環類とアニオン性多環類をそれぞれの水溶液を混合した後反応時にメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトンのようなアルコール、ケトンから選ばれる揮水性溶媒を加えて生じた沈澱を分離し乾燥することからなる特許請求の範囲1の吸収性材料の製造方法。
6. アニオン性多環類の水溶液とカチオン性多環類の水溶液とを混合反応し複合体を生成させた後混合液全体を乾燥して得るアニオン性多環類とカチオン性多環類の複合体を含有する繊維状あるいは粉末状組成物。
7. キサンタンガムとキトサン、グリコールキトサン、またはアミノセルロースなどのカチオン性多糖類セルロース誘導体とを混合反応し複合体を生成させた後混合液全体を乾燥して得るカチオン性多糖類セルロース誘導体とアニオン性多環類の複合体を含有する繊維状あるいは粉末状組成物。
8. 発明の詳細な説明
本発明は、天然物または合成物の多環類を所

料とする極めて安全性が高く、生分解性に優れ、且つ塩水等の吸収性に優れ、更に吸収時のゲル強度に優れた吸水性材料およびその製造法に関するものである。

従来、不織布・紙・パルプ・ウレタンフォーム・海绵等が吸水性材料として、生機用品・紙おしめ等に使用されてきたが、これらの材料はその吸水能力が低く、上記用途としては十分満足できるものではなかった。

近年、これらの材料に代る吸水性ポリマーとして用ゐられるあるいは実用化されているものに、架橋ポリアル、架橋CMC、架橋ポリエチレンオキシド、架橋ポリアクリル酸塩などの部分水合物、澱粉-ポリアクリロニトリルグラフト重合体などがある。

しかし、これらのポリマーは純水の吸水能は著しく高いが、尿・血等の如く液中に塩類が存在すると、その吸収能は大幅に低下するという欠点がある。

また、上記ポリマーは、水溶性ポリマーを部分

的に架橋することにより、水によって膨潤するが溶解はしないようにしたものであり、この架橋に使用したモノマーの残存による経口毒性・皮膚に対する刺激性などの安全性の面で問題があり、更に水溶性ポリマーが合成物であれば、同様に安全性の面に問題がある。また、このような合成ポリマーは、自然界の微生物にとって親和性の低いものであり、生分解を受け難く、廃棄処理の面で問題がある。

更に、これらの吸水性ポリマーは吸収時のゲル強度が弱く、生機用品・紙おしめなどに用いた場合、加圧により漏れという欠点がある。

本発明者等は、塩類を含んだ水に対しても高い吸収能を有し、且つ安全性が高く、生分解の容易な吸水性材料を得るために、鋭意研究を重ねた結果、天然物（または半合成物）のカチオン性多糖類と、天然物（または合成物）のアニオン性多糖類を水溶液中で反応させ、水不溶性の複合体ポリマーを形成させることにより、上記目的に達する吸水性材料を製造できることを見出し、本発明を完

成するに至った。

ポリカチオンとポリアニオンを反応させてポリイオンコンプレックス(PC)を形成させることは公知であり、例えば、従来PCとして知られているものには(1)多糖類糖導体を構成とするPC(2)ポリスチレンスルホン酸塩とポリビニルピリジニウム塩とメチルアンモニウム塩とのPC(3)ポリスチレンスルホン酸塩とポリビニルピリジニウム塩とのPC(4)ポリスチレンスルホン酸塩とポリジアリルジメチルアンモニウム塩とのPC(5)ポリグルタミン酸とポリリジンとのPC(6)ポリビニルアルコールの陽イオン性部分置換体とポリビニルアルコールの陽イオン性部分置換体とのPC(7)ポリビニルアルコールの陽イオン性部分置換体とポリビニルピリジニウム塩とのPC(8)ポリスチレンスルホン酸塩

しかし、これらのPCは、透析膜、透析が通ぬ、浸透透過性を改良するためのプラスティック混体、電気伝導性コーティング、帯電防止用コーティングなどの用途を目的としたものであり、本発明の如く多糖類複合体の吸水性に特出し、塩類を含んだ水に対しても高い吸水能を有した、吸水性材料の製造に至ったのは本発明が初めてである。

本発明において使用されるカチオン性多糖類としては、例えば、天然物ではキトサン、半合成物（天然多糖類の誘導体）ではグリコールキトサン、アミノセルロースなどがあり、またアニオン性多糖類としては、例えば、天然物ではキサンタンガムなどのガム類、アルギン酸ナトリウム、ペクチン酸、ヘパリンなど、半合成物ではカルボキシメチルセルロース(CMC)、カルボキシメチルデ

アミンとp-キシレンジアミンの重合体)とのPCなどが知られている(特公昭53-41718)。

本発明の複合体は、天然物または半合成物の多糖類を含む高分子複合体は新規な複合体である。

上記多糖類は水溶性高分子であり、その粉末は

水を吸収する能力を有しているが、その水溶性のために吸水性材料としては単独では使用されない。

然るに、本発明の如く、カチオン性多糖類とアニオン性多糖類を反応させると水不溶性、且つ水膨潤性の複合体が形成される。更に、この反応は市販されている多糖類の粉末を水に溶解させて行うこともできるし、あるいは多糖類製造工程中の粗液で反応させることも可能であり、また微生物の発酵する多糖類であれば、培養ブローでも反応を行うことができるなど、簡単な製造工程によって目的とする複合体を収得できる点で、極めて有利な吸水性材料の工業的製法と云える。

本発明で製造される吸水性材料は組合せの多糖類、またはその混合比によって、種々の異なる特性を有した製品が得られる。

該吸収性材料の製造には、何ら特別の条件は必要としないが、原料の多糖類及び形成される複合体が分解されない範囲が望ましい。多糖類の混合比は(5:9.5~9.5:5)程度の範囲で適宜に選択できる。また、原料の濃度は適宜に選択でき

るが、反応操作及び後処理を考慮すれば0.1~20重量%の範囲が適当である。反応生成物は水を吸収して膨潤しているのでこれに、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、またはイソプロピルアルコールのような親水性溶媒を加え、沈澱させる。沈澱を分離し乾燥、粉砕すれば粉末状の製品を得ることができる。

本発明により得られる吸水性材料は以下のような種々の優れた特性を有する。

- (1) 水に溶けず塩水に対して優れた吸収能を示す
 - (2) 水を吸収した膨潤ゲルの強度が高い
 - (3) 原料として天然物（または半合成物）を使用するので、極めて安全性に優れていて、更に微生物などによる生分解が容易なこと
- 上記の如く、本発明により得られる吸水性材料は種々の優れた特性を有するので、その用途も多岐にわたる。

例えば、本吸収性材料を生理用品・紙おむつなどに使用すると、血漿・尿に対する吸収性が高く、また吸収した後もそのゲル強度が高いため、多

少の加圧によっても奪み出ないので使用感がよい、更に安全性に優れているので人体への影響が殆んどない、また生分解も容易なので、廃棄処理に問題がないことなど、従来の製品にない優れた効果が見込まれる。

また、本吸水性材料を土壤保水剤に使用すると、従来の合成品とは違い、安全性及び生分解性に優れているので、残存害の心配がない。

多糖類水溶液を混合して生成した複合体を乾燥して沈澱分離するかわりに混合液をそのまま反応の多糖類を含んだまま凍結乾燥すると複合体を主成分とし多糖類を含有する組成物の粘稠固形物ないしは固状物が得られる。固状物は任意の方法により粉末の形で得ることもできる。この組成物は本発明の複合体の吸収体としての特徴を全て具備

の脱水処理に使用すれば、ゲルの分離・回収が容易なことも期待される。

その他、本吸収性材料は養分・肥料・毒料・化粧料、などへの用途も考えられる。

以上の如く、本発明により得られる吸水性材料は、従来の吸水性材料より優れた特性を有する。

以下に実施例を記載し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はもちろんこれらのみに限定されるものではない。

実施例 1

キトサンとキサンタンガムの粉末を水に溶解してキトサン2%水溶液とキサンタンガム8%水溶液を作りこれを混合反応させた。すなわち次の8種の組合せ（配合量は固形分量）に反応を行った。

反応例 1 5.9 5.9 (3.1)

キトサン溶液とキサンタンガム溶液とを混合し、

つて本発明による複合体の一例として述べたものの一つである。

更に、吸収時のゲル強度が高いことから、血中

(11)

十分に攪拌すると複合体が形成された。反応生成物は水を吸収して膨潤ゲルを呈していた。このゲルに2倍量のイソプロピルアルコールを加え、脱水・沈澱させた。この沈澱を分離・沈澱液、吸圧下に乾燥させ、各々の組合せの反応物を得た。反応物の得量は

反応物(I): 19.4g (97%)、

反応物(II): 12.6g (68%)、

反応物(III): 9g (45%)、

であった。

実施例 2

実施例1と同じ組合せで夫々の多糖類水溶液を混合し充分攪拌した後、フラッシュドライヤにより乾燥しキトサンとキサンタンガムの複合体と未反応のキトサンおよび/またはキサンタンガムを含む組成物の粉末を得た。このものは乾燥工程により複合体の分解は起さず生成した複合体をそのまま含有しており複合体の吸収能に及んだ高吸収性を示した。

実施例 3

(13)

反応物(II): 17.6g (88%)、

反応物(III): 19.4g (97%)、

であった。

実施例 5

グリコールキトサン5gとアルギン酸ナトリウム15gを水に溶解し、混合・反応させた。以下、実施例4と同様に処理し、反応物19.4g (97%)を得た。

実施例 6

キトサンとCMC Na塩の水溶液について実施例1及び4と同様の組合せで、反応を行わせた。以下の処理は実施例1に準じて行い、各々の反応物を得た。得量は反応物(I): 15g (75%)、

反応物(II): 18.1g (90.5%)、

反応物(III): 19.4g (97%)、

グリコールキトサン5gとキサンタンガム15gを水に溶解し混合反応させた。

以下実施例1と同様に処理して反応物19.8gを得た。収率(98.5%)。

実施例 4

キトサンとアルギン酸ナトリウムを水に溶解して、次の8種の組合せの反応を行わせた。

	キトサン	アルギン酸ナトリウム	混合比
反応(I)	5g	15g	(1:3)
反応(II)	10g	10g	(1:1)
反応(III)	15g	5g	(3:1)

上記組合せのキトサン溶液とアルギン酸ナトリウム溶液とを混合し、十分に攪拌し反応させると、水を吸収して膨潤ゲルとなった複合体が得られた。

この膨潤ゲルに2倍量のエタノールを加え脱水・沈澱させた後、沈澱を分離し、沈澱液吸圧下に乾燥し各々の組合せの反応物を得た。反応物の得量は、

反応物(I): 15.2g (76%)、

(14)

し塩水吸収能も得れていることを示している。塩水吸収能はアニオン性多糖類を過半数用いたときに特に優れている。

[吸収量の測定]

局方脱脂綿測定法に準じて行った。

試料1.5gを用いて、純水または1%食塩水に8分間浸漬後、吸水量を測定した。吸収率は試料重量の何倍吸収するかで表わした。

[膨潤率]

JIS-L-1015に準じて行った。

純水または1%食塩水に15分間浸漬後、8000rpmで10分間遠心分離して重層を切り、乾燥重量当りの吸収量で示した。

[以下 余白]

本発明の目的は、

キトサン材料について、その吸収能の測定を行う(表-1参照)

その結果本発明の複合体が著しい吸水性能を有

表-1 吸収能の評価

実施例	混 合 比	吸 収 能 (倍)		膨 潤 率 (倍)	
		純 水	1%食塩水	純 水	1%食塩水
1	キトサン : キサンタン				
	(1 : 1)	88	24	2700	1850
	(8 : 1)	62	30	5200	740
	(1 : 8)	45	48	4200	4000
3	グリコール : キサンタン				
	キトサン : ガム				
	(1 : 8)	87	40	8650	8500
4	キトサン : アルギン酸				
	ナトリウム				
	(1 : 1)	46	38	2600	1800
	(8 : 1)	64	26	4900	660
	(1 : 8)	88	40	8600	8500
5	グリコール : アルギン酸				
	キトサン : ナトリウム				
	(1 : 8)	88	40	8500	8800
6	キトサン : CMCNa塩				
	(1 : 8)	48	30	8000	1400
	(1 : 1)	55	20	5200	800
	(8 : 1)	88	37	8800	8700
市販品A (澱粉-グラフト系)		118	80	2800	1400
B (果糖CMC系)		62	22	8700	436
C (アクリル系)		44	48	8820	1110

(1)

(2)

手 続 補 正 書

昭和55年2月/日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許第161525号

2. 発明の名称

吸収性材料の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区新橋一丁目1番1号

氏名 株式会社 興 入

代表者 専 地 産 部

4. 補正の対象

特 許 第 1 6 1 5 2 5 号

発 明 名 称

補正の内容

- (1) 特許請求の範囲の記載を別紙のとおり訂正
します。

特許庁

(2) 明細書第6頁第18行

「ムなどのガム類、アルギン酸ナトリウム、」
とあるのを

「ムなどの微生物産生ガム、植物ガム、アル
ギン酸 寒天 カラゲナン フアーセラン
などの海草性ガム、またはこれらガム類の誘
導体」

と訂正します。

〔別紙〕

特許請求の範囲

1. カチオン性多糖類とアニオン性多糖類とを反応させ、高吸着性能を有するポリマーを生成させ取得することからなる吸収性材料の製造方法。
2. 多糖類が天然多糖類またはその誘導体である特許請求の範囲1の吸収性材料の製造方法。
3. カチオン性多糖類がキトサン、グリコールキトサン、またはアミノセルロースなどのカチオン性基置換セルロース誘導体である特許請求の範囲1の吸収性材料の製造方法。
4. アニオン性多糖類が植物性ガムまたはその誘導体、アルギン酸、寒天、カラゲナン、フアイセランなどの海草性ガムまたはその誘導体、キサントガムなどの微生物産生ガムまたはその誘導体、ペクチン酸、ヘパリン、カルボキシメチル化澱粉、硫酸化澱粉、CMCなどのセルロース誘導体である特許請求の範囲1の吸収性材料の製造方法。
5. カチオン性多糖類とアニオン性多糖類をそれぞれの水溶液を混合した後反応液中にメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトンのようなアルコール、ケトンから選ばれる親水性薬液を加えて生じた沈澱を分離し乾燥することからなる特許請求の範囲1の吸収性材料の製造方法。
6. アニオン性多糖類の水溶液とカチオン性多糖類の水溶液とを混合反応し複合体を生成させた後混合液全体を乾燥して得るアニオン性多糖類とカチオン性多糖類の複合体を含有する固相凝状あるいは粉末状組成物。
7. キサンタンガムとキトサン、グリコールキトサン、カチオン性基置換セルロース誘導体から選ばれるカチオン性多糖類との高分子複合体。